

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186510

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|----|--------|
| C 0 8 F 4/04 | MEG | 7167-4C | | |
| 20/14 | MMC | 7242-4J | | |
| 20/36 | MMW | 7242-4J | | |

審査請求 未請求 請求項の数6(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-160557

(22)出願日 平成4年(1992)6月19日

(31)優先権主張番号 P 4 1 2 0 3 1 2. 7

(32)優先日 1991年6月20日

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 390009128

レーム ゲゼルシャフト ミット ベシユ
レンクテル ハフツング
ドイツ連邦共和国ダルムシュタット キル
シェンアレー 17-21

(72)発明者 マンフレート クリーク

ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット ケ
ッセルフートヴェーク 19

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 十分に無色のポリメチルメタクリレートの製法

(57)【要約】

【目的】 十分に無色のポリメチルメタクリレートの製法。

【構成】 慣用量の重合開始剤としてのアゾ化合物並びに場合により酸性又は塩基性試薬及び場合により架橋性モノマー及び離型剤の存在下で、塊状重合の条件下に、十分に無色のポリメチルメタクリレートを製造し、その際開始剤としてニトリル基不含のアゾ化合物1種以上を使用する。

【特許請求の範囲】

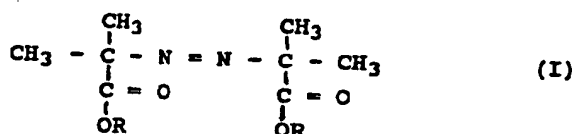
【請求項1】 重合開始剤としてのアゾ化合物を重合開始のために十分である量の範囲で並びに場合により酸性又は塩基性試薬及び場合により架橋性モノマー及び離型剤を慣用量で存在させて、そのほかは慣用である塊状重合の条件下に、十分に無色のポリメチルメタクリレート及びメチルメタクリレートのコポリマーを製造する場合に、開始剤としてニトリル基不含のアゾ化合物1種以上を使用することを特徴とする、十分に無色のポリメチル*

*メタクリレート及びメチルメタクリレートのコポリマーの製法。

【請求項2】 開始剤として、ニトリル基不含のアゾ化合物を使用し、0.1N溶液中のこの開始剤が10時間の間に半分まで分解するその温度(10h-t1/2)は、65±15℃の範囲にあることがこの化合物にあてはまる、請求項1記載の方法。

【請求項3】 開始剤として式(I)：

【化1】



【式中、Rは、炭素原子1～8個を有するアルキル基を表す】のニトリル基不含アゾ化合物、又はそのヒドロキシル基含有誘導体又は1, 1'-アゾビス-4-メチルクモール又は1, 1'-アゾビス-4-イソプロピルクモールを使用する、請求項1記載の方法。

【請求項4】 架橋剤として、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレートからの群からのものを使用する、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 離型剤として酸性リン酸エステルを使用する、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 離型剤としてジ-2-エチルヘキシルホスフェートを使用する、請求項5記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、塊状重合、特に室式法(Kammerverfahren)で、黄色着色を抑制しながらポリメチルメタクリレートを製造する改良された方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリメチルメタクリレート(PMMA)に関しては、始めから、これが熱可塑性プラスチックとして、他の場合は、鉱物ガラスからのみ公知である特性、即ち完全透明度、透明度及び無色を有することが、特に高く評価された。純粋PMMAの場合には、自然スペクトルによる吸光率Kは、 $1 \times 10^{-4} \text{mm}^{-1}$ 以下である。PMMAの吸光測定から、吸光が、物質のみで規定されるだけでなく、微量及び変化する量で存在する添加剤、不純物及び分解生成物により強く影響されることが推論できる。(Vieweg-Esser, Kunststoff-Handbuch, Bd. IX, S. 196, Carl Hauser Verlag 1975参照)。これ及び他の文献から、特定の工程パラメータの選択によりこの工程及びある程度まで工程生成物の品質に影響を及ぼすことも公知である。以前にはベンゾイ

ルペルオキシドのみが開始剤として使用されたが、後に他の過酸化物の開始剤、例えば脂肪族ジアシルペルオキシド、ペルエステル及びペルカルボネートに移ってき、又はアゾイソプロチロニトリルを使用した(Vieweg-Esser loc. cit. S. 17; 米国特許(US-A)第3313114号明細書; 同第2471959号明細書参照)。最後の特許明細書中に、過酸化物の開始剤を使用する際に生じうる種々の欠点、例えば酸化工程の結果としての、生じたポリマーの変色及び架橋が指摘されている。米国特許(US-A)第2471959号明細書は、その代りにアゾ開始剤を使用することを推奨し、その際、特に、そうして得られた生成物が無色であることがきわだっている。同時に、重合工程の際のテロ重合に関連し、即ち連鎖移動剤、例えば硫黄調整剤と組み合わせるアゾ開始剤を使用する可能性が言及されている。文献中に、開始剤としての2, 2'-アゾイソプロチロニトリル(AIBN)が示されており、これは、35℃から窒素とt-ブチルニトリル-基2個に分解し、これらは自体、最終的に高分子中に組み込まれるためにモノマーの重合を引き起こす。AIBNからのシアノイソプロピレン基は、比較してペルオキシ化合物から由来する末端基、例えばベンゾイルオキシ基より安定であることも示されている。[H. Rauch-Puntigam, Th. Voelker, Acryl- und Methacrylverbindungen, S. 163, Springer-Verlag (1967)]。ニトリル基不含のアゾ開始剤の使用は、エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー第2版、II巻、155頁(Encyclopedia of Polymer Science & Technology 2nd Ed. Vol. II, S. 155)中に記載されている。

【0003】 しかしながら、メチルメタクリレートを、場合によりMMA以外の他のモノマー、例えば(メタ)アクリル酸のC₁~C₄-アルキルエステル、(メ

20

30

40

50

タ) アクリル酸、(メタ) アクリルアミド等々及び／又は例えば架橋性モノマー10重量%以下の量と共に実際に塊状重合させる際に、しばしば問題が生じ、この問題は、公知技術水準によっては論理的に説明できなかった。第一に、一般に有利なAIBNの使用の際も、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)の使用の際にも非常に強い黄色着色が生じ、他方ペルオキシドの開始剤の使用の際には、変色は、許容しうる程度まで減じることが観察されている。文献中では、もちろんベンゾイルペルオキシドの使用と、PMMAの製造の際の変色及び後の黄ばみとの関係も確立されている(C. E. Schildknecht, Polymerization Processes, Wiley-Interscience, pg. 40参照)。ペルオキシドの開始剤は、それ例外には、これが界面反応を促進し、一部は、多くの表面の欠陥をもたらすので、その使用の際には、完全に満足のいく溶液は生じないという大きな欠点を有する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、できるだけ無色の生成物を生じさせ、これが、その他の特性スペクトルでも技術の要件を満たすように、特に室式法によるMMAの塊状重合の技術条件を加減する課題が成り立つ。アゾ開始剤の影響下での変色の原因の探求は、必然的に他の添加剤、不純物及び分解生成物に集中すべきであり、これらは、「クンストstoff-Handbuch」loc. cit. 中の記載により吸光に影響する。当該の重合法の場合の補助剤もしくは添加剤又はその他の成分としては、開始剤と共に特に離型剤、例えばリン酸エステル、例えばジ-2-エチルヘキシルホスフェート及び架橋剤、例えばトリアリルシアヌレートが挙げられる。申し分なく販売可能な生成物のために、やはり実際のPMMAの塊状重合の場合に、目下そのような添加物は、殆ど断念しなくてよい。従って、当面の課題を、添加剤の典型的代表物2種、即ち離型剤としてのジ-2-エチルヘキシルホスフェート並びに架橋剤としてのトリアリルシアヌレートに基づき詳細に考察する。両物質の1種又は両物質*

*が組あわさって、観察された著しい黄色着色に責任がある場合は(それに関して例えば、ジ-2-エチルヘキシルホスフェートが、接着剤中でも黄色着色をもたらす事実が語られた)、その他の生成物品質の悪化を同時に背負い込むつもりがないならば、変色を回避するための直接の慣用の方法が提供されるようには見えなかった。更に、例えば(メタ) アクリル酸又はアミノアルキル(メタ) アクリレートの形で存在しうる酸性又は塩基性試薬の不時の影響は、最初から無視できなかった。

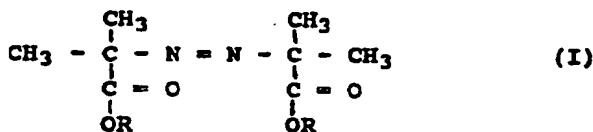
【0005】

【課題を解決するための手段】ところで、本発明による方法を用いて塊状重合の条件下で、特に室式法(所謂「鑄型物質」として)で、慣用の離型剤、例えばジ-2-エチルヘキシルホスフェート及び架橋剤、例えばトリアリルシアヌレートの存在下でも、そのその他の特性スペクトルを完全に満たす、充分に無色のポリメチルメタクリレートを製造できることが判明した。

【0006】従って本発明は、十分に無色のポリメチルメタクリレート及びメチルメタクリレートのコポリマーを、その他は慣用である塊状重合の条件下に、重合開始剤として、重合開始のために充分である量の範囲のアゾ化合物の存在下で及び場合により酸性又は塩基性試薬及び場合により架橋剤、例えばトリアリルシアヌレート及び離型剤、例えばジ-2-エチルヘキシルホスフェートの存在下で製造する方法に関し、その際、開始剤としてニトリル基不含アゾ開始剤、特に、開始剤の量が10時間の間に半分まで分解するその温度[10ht1/2℃]が、65±15℃の範囲にあるような開始剤1種以上を使用する(H. F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science & Technology 2nd Ed. Vol. 11, pg. 2, J. Wiley & Sons参照)。アゾ開始剤の分解性の測定は、C. G. オーバーベルガー等(C. G. Overberger et al.) J. Am. Chem. Soc. 71, 2661 (1949)に模して行うことができる。特に式(I)：

【0007】

【化2】



【0008】【式中、Rは、炭素原子1~8個を有するアルキル基、特にメチル又はエチル基を表す】のアゾ開始剤、更にヒドロキシル基含有誘導体、例えばジ(2-ヒドロキシエチル)-2, 2'-アゾビス-イソプロチレート、ジ(2-ヒドロキシプロピル)-2, 2'-アゾビス-イソプロチレート、更にアゾクモ-

ルー化合物、例えば1, 1'-アゾビス-4-メチルクモール及び1, 1'-アゾビス-4-イソプロピルクモールが重要であり、これは、開始させるために充分な量の範囲で使用される。一般に式(I)のアゾ開始剤を、モノマーに対して0.01~0.5重量%、特に0.02~0.2重量%の量で使用する。前記酸性又は

塩基性試薬は、重合バッチ中に酸性もしくは塩基性モノマーの形で存在しうるが、重合助剤もしくはその他の添加剤を介しバッチ中に受け入れられうる。本発明による方法は、まさに酸-塩基触媒が可能である場合に、その特有の効用を示す。

【0009】本発明による方法の実施は、直接に公知技術水準を模して行うことができる (Ullmanns Encyclopaedie der Techn. Chemie, 4. Bd. 19, S. 22~23 Verlag Chemie; H. Rauch-Pntigam, Th. Voelker, Acryl- und Methacrylverbindungen S. 274~280, Springer-Verlag 1967; C. E. Schildknecht, Polymerization Processes loc. cit. 参照)。定められた基準を満たすアゾ開始剤及び付属する溶剤は、例えば「ポリマー・ハンドブック、Ed. J. ブランドロップ、E. H. インマーグート、第3版、II/1から、J. ウィリー (Polymer Handbook, Ed. J. Brandrup, E. H. Immergut 3rd Ed. ab II/1, J. Wiley)」から引用される。

【0010】モノマーとして、慣用の純度のメチルメタクリレート、総計に対して通常80~100重量%の量で使用する。時たまPMMAのために使用されるコモモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、スチレンがこれに該当する。特に、例えばポリマー約5重量%を含有しうる、重合されたモノマー(プレポリマー)の使用が推奨される。重合バッチは、更に本発明により使用するべき開始剤、特に式(I)のもの並びにしばしば架橋剤、特にトリアリルシアヌレート及び離型剤、特にジ-2-エチルヘキシルホスフェート、並びに場合により可塑剤、例えばフタル酸エステル、安定剤、例えば立体障害性フェノール、HALS-生成物(障害性アミン光安定剤、米国特許(US-A)第459306号参照)、UV-吸収剤、例えばベンズトリアゾール、例えば2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2

【0011】室式法の際には、ケイ酸塩ガラス(例えば8mmフロートガラス)製の鋳型を使用するのが有利であり、これは、縁を取り巻くパッキンひも(例えば、例えばPVCからのプラスチック形材)で引き離され、密閉される。この方法で得られた平形室(Flachkammer)を一定の圧力下で、例えばクランプを用いて結び付けておく。重合の間に生じる容量収縮(Schrumpf)に従うことができるために、縁パッキンは、

圧縮可能であるべきなので、ガラス表面からのポリマーの離脱は、起こらない。一般に、好適な前記補助剤を含有する、重合すべきメチルメタクリレート溶液を三面が気密に密封され、場合により排気された型中に、まだ開口している第四面から充填するように行う。通常、重合を温度制御もしくは熱搬出が保証された室の装置中で実施する。例えば約水平に保たれた室を、例えば高い空気速度を有する熱風炉、噴霧水の使用下でのオートクレーブ又は水を満たした水槽中で重合条件下に保持することができる。重合を、加熱により起こす。かなりの重合熱を排除するため、特にゲル領域で、目標とされた冷却が必要である。重合温度は、通例常圧の場合、約15~約70℃である。オートクレーブ中では、有利に約90~100℃である。滞留時間は、重合バッチの種類及び方法及び数時間~数日間の実施に応じて変化する。

【0012】できるだけ充分な反応(>99%)のために、重合工程の終わり近くで温度を、もう一度短時間、例えば100℃以上迄、約120℃迄上げるべきである。

【0013】ゆっくり冷却するのが有利であり、その際、ガラスプレートからポリマープレートが分離し、これを取り出すことができる。

【0014】

【実施例】

例1

2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンズトリアゾール0.05部、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート0.8部、トリアリルシアヌレート0.75部、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート0.1部及びメチルメタクリレート98.3部からの混合物を、鋳型されたアクリルガラスの場合に慣用の様に、6mm離されたケイ酸塩ガラス室中に充填し、40℃で約24時間重合させる。最後の重合を熱処理箱中で、115℃で6時間行う。

【0015】冷却及び離型後に、ほぼ無色のアクリルガラスプレートが得られ、これは、変形のための160℃での熱処理後でもその色は殆ど変わらない。例1と同様に、通例、市販のコモノマー、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート及びメタクリレート、ブチルアクリレート及びメタクリレート、フェニルアクリレート及びメタクリレート、場合により置換アクリルアミド及びメタクリルアミド、スチレン及びその誘導体を10重量%より少ない配分で用いて本発明によりMMA-コポリマーも製造することができる。更に同族の2,2'-アゾビス-イソ酪酸のC₂~C₈-アルキルエステル、特にジエチルエステルを使用する場合に、並びにジ-2-(ヒドロキシエチル)-2,2'-アゾビス-イソブチレート、ジ-2-(ヒドロキシプロピル)-2,2'-アゾビス-イソブチレートを併用して並びに

(5)

特開平 5-186510

7

1, 1'-アゾビス-メチルモール及び1, 1'-アゾビス-4-イソプロピルモールを用いて類似の結果が生じる。

【0016】例2

開始剤ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート

8

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部に替えただけの例1と類似の混合物により、重合により明らかに黄色に着色されたプレートが生じ、この色調は、160℃での熱処理後に更にはっきりと濃くなる。

This Page Blank (uspto)